

第30卷 第1期
2016年1月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 1
January 2016

Triton X-100辅助溶剂热法合成锂电池负极材料花型SnS_2及其电化学性能*

张 娟[1] 陈秀娟[2] 张鹏林[1]

1. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050
2. 兰州理工大学机电工程学院 兰州 730050

摘 要 采用表面活性剂Triton X-100辅助溶剂热法合成花型纳米SnS_2, 研究了表面活性剂添加量(0–2 mL)对样品的成分、形貌及电化学性能的影响。X射线衍射光谱(XRD)和能谱(EDS)的测试结果表明: 合成的材料为单相SnS_2, 具有层状六方CdI_2型晶体结构; 扫描电镜(SEM)观察结果表明, Triton X-100在控制花型SnS_2形貌的过程中起了决定性作用, 当Triton X-100的添加量为0.5 mL时样品的结晶度最好, 花型结构饱满, 形貌最佳; 电化学性能测试结果表明: Triton X-100添加量为0.5 mL时, 在0.01–1.2 V电压范围及0.15C倍率下花型纳米SnS_2的首次放电比容量可达1598 mAh•g^{-1}, 首次可逆比容量为656 mAh•g^{-1}, 循环50次后可逆比容量为572 mAh•g^{-1}, 容量保持率达到87.2%。

关键词 材料合成与加工工艺, Triton X-100, 溶剂热法, 花型纳米SnS_2, 电化学性能

分类号 TB321, TM910　　　　文章编号 1005-3093(2016)01-0063-05

Synthesis and Electrochemical Properties of Flower-like SnS_2 by Triton X-100 Assisted Hydrothermal Method as Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries

ZHANG Juan[1] CHEN Xiujuan[2**] ZHANG Penglin[1]

1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2. School of Mechanical and Electronical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51161012.

Manuscript received July 15, 2015; in revised form August 20, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:(0931)2973562, E-mail: chxj305@163.com

ABSTRACT Flower-like nanostructured SnS_2 was synthesized by polyethylene glycol octylphenol ether (Triton X-100)-assisted hydrothermal method, the effect of the amount of surfactant Triton X-100 on the ingredient, morphology and electrochemical properties of the synthesized product was studied. Results show that the product is single-phase SnS_2 with crystal structure of hexagonal CdI_2. The Triton X-100 plays a dominative role in controlling the morphology of SnS_2. With a dosage of 0.5 mL Triton X-100 the synthesized SnS_2 possesses the highest degree of crystallinity with a fully flower-like morphology . A rechargeable Li-ion batteries with the as-prepared flowerlike nanostructured SnS_2 as anode exhibits excellent electrochemical performance with high initial discharge specific capacity 1598 mAh•g^{-1} and reversible capacity 656 mAh•g^{-1} respectively, in a voltage range of 0.01-1.2 V and a rate of 0.15C. After 50 cycles with a rate of 0.15C, the specific capacities retain 572 mAh•g^{-1} and capacity retention rate can reach 87.2%.

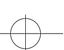
KEY WORDS synthesizing and processing technics, Triton X-100, hydrothermal method, flower-like SnS_2 nanostructure, electrochemical properties

碳负极材料具有价格低廉、循环稳定性好、充放电过程中体积变化小、对锂的电位较低等特点, 成为研究较多的一种锂离子电池负极材料[1]。目前, 商业化的锂电池负极材料几乎都是碳材料[2]。但是碳负极材料的理论比容量较低(372 mAh•g^{-1}), 且第一次充放电不可逆、比容量损失严重[3]。因此, 提高电

* 国家自然科学基金51161012资助项目。
2015年7月15日收到初稿; 2015年8月20日收到修改稿。

本文联系人: 陈秀娟

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.406



池的充放电比容量及循环稳定性成为锂电池负极材料研究的难点。研究发现, 金属锡的理论比容量高达991 mAh·g^{-1}, 因此关于锡基锂电池负极材料的研究引起了人们的关注[4-6]。锡的硫化物主要有SnS和SnS_2, 其中SnS_2具有较高理论比容量(645 mAh·g^{-1}), 是一种潜在的可替代碳材料的锂离子电池负极材料。但是, SnS_2在锂离子嵌入与脱出的可逆过程中有较大的体积变化, 易出现电极粉化、容量衰减等问题。目前, 主要通过材料的纳米化、多级化、复合化或将其两两结合的途径加以解决。

研究人员已采用微波合成、化学液相沉积、溶胶-凝胶等方法制备出纳米片[7, 8]、纳米管[9]、纳米颗粒[10]状SnS_2; 借助水热合成法制备了多级SnS_2[11]、复合材料SnO_2@SnS_2[12]及SnS_2-石墨烯[13, 14]。其中自组装成的多孔结构具有优异的性能, 若将两者复合可有效地防止纳米粒子的沉积, 抑制活性粒子的粉化和聚合, 从而提高电极利用率。但是, 这些研究过程复杂, 对设备的要求较高, 不适合广泛商业化。本文采用溶剂热法, 使用表面活性剂Triton X-100辅助合成具有花型结构的多级纳米SnS_2以改善样品电极在充放电循环过程中的稳定性, 提高其可逆比容量。本文借助XRD、EDS和SEM等测试分析手段, 研究不同的表面活性剂添加量对其结构、表面形貌的影响, 并测试其作为锂电池负极材料的电化学性能。

1 实验方法

1.1 三维花型SnS_2纳米结构的制备及表征

将5 mmol $SnCl_2·2H_2O$溶于75 mL无水乙醇中搅拌5 min, 再分别将0, 0.5, 1.0, 2.0 mL的Triton X-100加入溶液中迅速搅拌, 再添加5 mmol硫代乙酰胺到已制备好的前驱体中。将该混合溶液高速搅拌60 min后转移至100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中, 密封后加热至180℃并保温10 h。待其自然冷却至室温后将黄色沉淀物通过离心收集, 交替用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 在60℃真空条件下干燥12 h后得到黄色的最终产物。

用型号为Rigaku-D/max-2400的X射线衍射仪(选用Cu靶, 测试电压为40 kV, 电流为150 mA, 扫描速度为8°/min, 步长为0.02°, 扫描范围为10°~80°)测试黄色产物的物相组成; 用型号为JSM-6700F的场发射扫描电子显微镜及其附带的Quanta 450能谱仪(EDS)分析样品的粒度、微观形貌及成分。

1.2 样品的性能表征

将所制备的SnS_2粉末、乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比7∶1.5∶1.5的比例混合, 再加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液, 不断搅拌使其混合均匀。然后将其均匀涂覆在直径为8 mm的铜箔上, 在120℃真空条件下干燥12 h后在压片机上压制成工作电极。用金属锂片作为对电极和参比电极, SnS_2电极为研究电极, 1 mol·L^{-1}的$LiPF_6$/EC∶DMC∶DEC(体积比1∶1∶1)为电解液, 双层微孔聚丙烯(PP)膜Celgard 2400为隔膜, 在充满氩气的手套箱中装配CR2032型扣式电池, 然后后静置24 h。

使用Land CT2001A电池测试系统测试(武汉金诺电子)材料在100 mAg^{-1}(约0.15C)电流下的充放电性能, 测试电压范围0.01-1.2 V。

2 结果和讨论

2.1 SnS_2的组成和形貌

表面活性剂Triton X-100是一种非离子表面活性剂, 在水中不电离且具有较好的溶解性, 可用于辅助水热法/溶剂热法合成[15]。图1给出了Triton X-100不同添加量下合成样品的XRD图谱。可以看出, 4组粉末样品的物相相同, 每个衍射峰峰位与六方晶系SnS_2的标准卡片的标准JCPDS卡片(PDF no. 23-677)的峰位完全对应, 且无杂相衍射峰出现。这说明, 合成的粉末均为单一的SnS_2相, 具有层状六方CdI_2型晶体结构; 衍射峰强度较高且峰形尖锐, 表明样品的结晶度较高。

图2给出了EDS图谱。分析结果进一步表明Sn∶S的原子比为1∶2, 合成的产物为单相SnS_2。图3给出了Triton X-100不同添加量时样品的SEM图片。未添加Triton X-100时合成产物形状不规则, 晶型不完美, 颗粒尺寸大小不均匀(图3a); 对于单个的花型结构, 生长不完全, 局部有缺陷, 且相邻花瓣状片层的缝隙中有较多的纳米颗粒存在。Triton X-100添加量为0.5 mL时, 产物形貌较好(图3b); 从其高倍率的

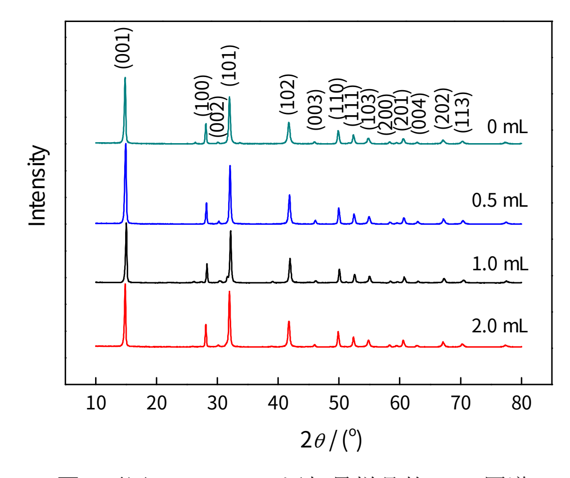


图1 不同Triton X-100添加量样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared samples with Triton X-100

图3c, d可更为清楚地观察到, 花型SnS_2的花瓣状片层结构显著增多, 表面平整, 且与花型结构共存的纳米颗粒减少, 花型结构饱满, 但粒径有所增大, 基本为直径在8 μm左右的花型多孔结构。这表明, 在前驱体中添加适量的Triton X-100能改善花型SnS_2的形貌。随着Triton X-100添加量逐渐增多, 可以清楚地观察到产物之间出现严重的团聚, 产物的尺寸有所减小, 表面平整光滑, 但是每个花型结构生长的不完全(图3e)。Triton X-100添加量增至2.0 mL时SnS_2的花型结构形状逐渐消失, 产物中出现碎片且有团聚现象(图3f)。

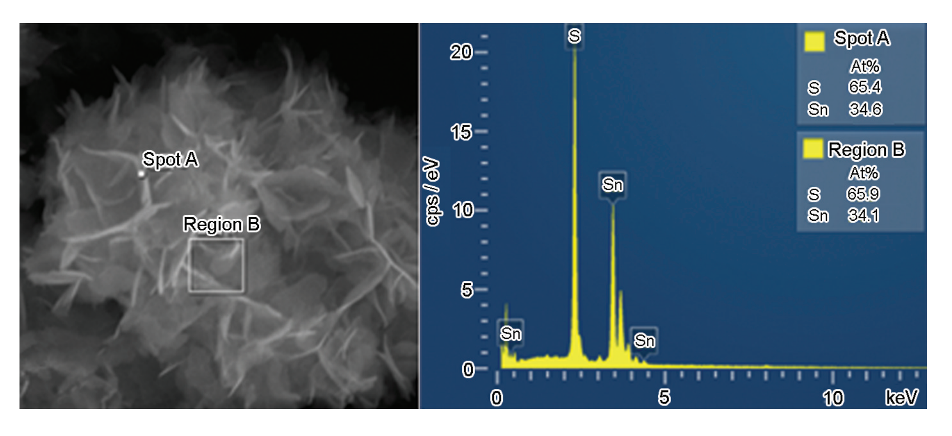


图2 Triton X-100添加量为0.5 mL样品的EDS图谱
Fig.2 EDS patterns of the as-prepared samples with 0.5 mL Triton X-100

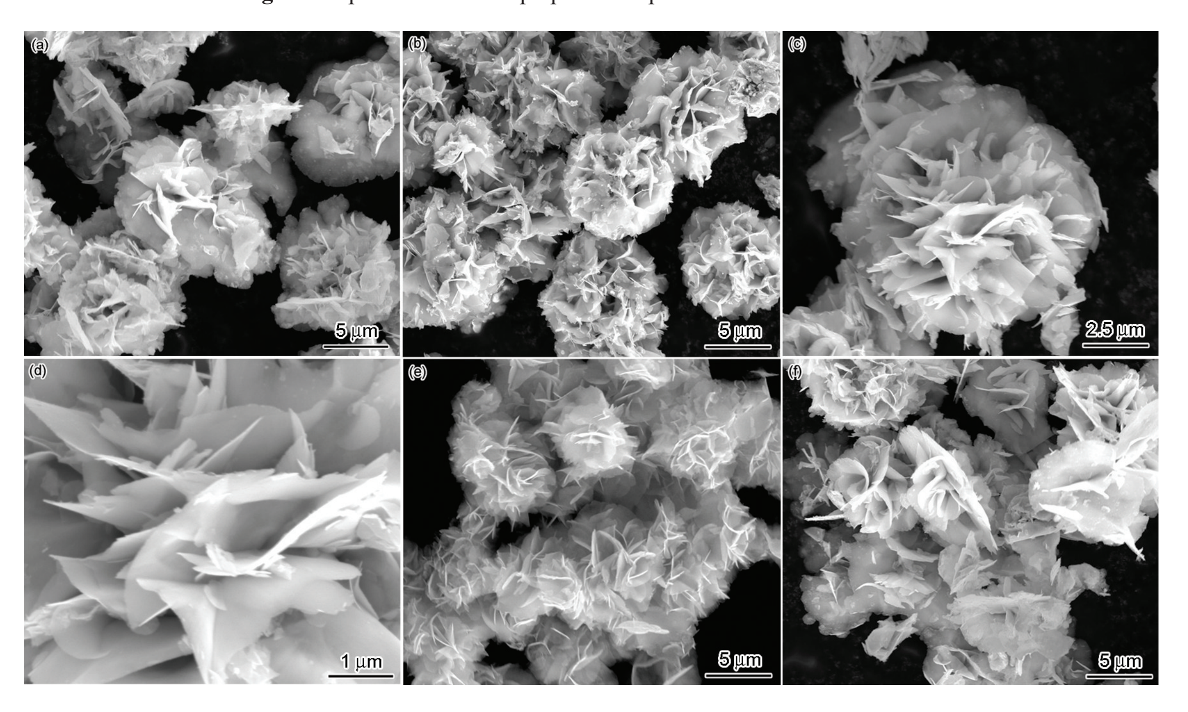


图3 不同Triton X-100添加量样品的SEM像
Fig.3 SEM images of the as-prepared samples with Triton X100 (a) 0 mL, (b) 0.5 mL, (c) a single pattern structure of 0.5 mL, (d) local pattern structure of 0.5 mL, (e) 1 mL, (f) 2 mL

样品形态的变化表明, Triton X-100在控制花型SnS_2形貌的过程中起着决定性的作用。一方面, 在形成SnS_2沉淀的过程中Triton X-100基团一端与沉淀物粒子结合, 使其固定在粒子表面, 另一端在溶液中充分伸展, 阻止粒子相互靠近形成位阻层, 阻碍粒子的碰撞团聚和重力沉降。同时, Triton X-100包覆在产物外表, 形成低表面能的单分散颗粒, 使颗粒之间无法重新团聚形成二次颗粒, 有利于花型结构的生长。另一方面, 表面活性剂的用量有一最佳值, 若表面活性剂的浓度过高, 溶液中的胶团过饱和, 粒子表面形成过饱和吸附, 胶团之间相互纠缠在一起, 使粒子团聚沉积; 此外, 花型结构未形成或者花瓣状片层沉积在一起被破坏而导致脱落, 则有碎片出现在产物中[16]。

2.2 花型SnS_2的电化学性能

图4给出了Triton X-100添加量在0, 0.5 mL时样品在电流密度100 mAh·g^{-1}(0.15C)、电压范围0.01−1.2 V下的充放电曲线图。SnS_2作为锂离子负极材料其充放电机理与SnO_2相似。可以明显看出，两个样品电极均有三个放电平台。根据文献[17, 18]报道，首次放电曲线在1.8 V处均有一个较小的放电平台，这是少量锂离子嵌入SnS_2层未及时脱出造成的，如反应式(1)。但是，该过程没有引起相分解。而1.3 V处出现明显的放电平台，是SEI膜的形成以及Li_xSnS_2分解成Sn和Li_2S造成的，如反应式(2)。最后一个放电平台出现在0.5V左右，因为发生了合金化反应。分解出的Sn随后与锂离子反应生成Li-Sn合金，如反应式(3)，再进行可逆的脱嵌锂反应。Li_2S的作用是作为一个非活性的缓冲相，形成非活性Li_2S/活性Sn体系，缓解Sn在脱嵌锂过程中的体积膨胀。在随后的循环中放电平台基本都出现在0−0.5 V之间，这与反应式(3)中的可逆的化学反应过程有关。

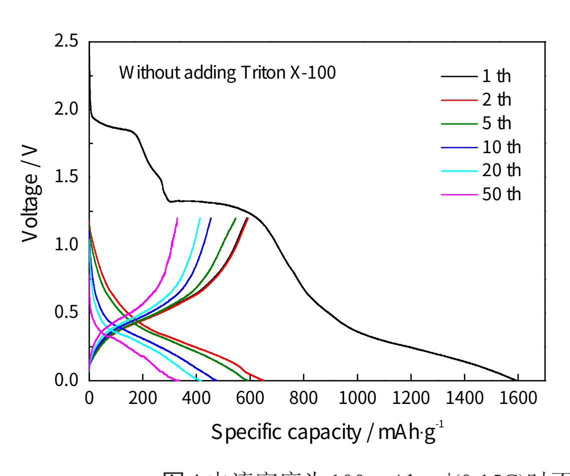
$$SnS_2 + xLi + xe^- \rightarrow Li_xSnS_2 \quad (1)$$

$$Li_xSnS_2 + (4-x)Li^+ + (4-x)e^{-1} \rightarrow Sn + 2Li_2S \quad (2)$$

$$Sn + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xSn (0 \le x \le 4.4) \quad (3)$$

图4给出的未添加Triton X-100样品电极的充放电曲线变化趋势明显，分布比较分散。首次放电比容量为1594 mAh·g^{-1}，首次可逆比容量为651.3 mAh·g^{-1}，与Triton X-100添加量为0.5 mL的样品电极接近。但是经过20次和50次循环后其放电比容量分别为417.4 mAh·g^{-1}和336.9 mAh·g^{-1}，容量快速衰减。而Triton X-100添加量为0.5 mL的样品电极充放电曲线分布非常集中，首次放电比容量为1598 mAh·g^{-1}，循环50次后可逆比容量为572 mAh·g^{-1}，比首次可逆比容量(656 mAh·g^{-1})衰减得慢。这表明，Triton X-100添加量为0.5 mL的样品比未添加Triton X-100样品电极的可逆比容量高，且在多次循环后比容量损失很小，说明样品结晶度以及形貌对电极性能的好坏起着决定性的作用。

图5给出了Triton X-100添加量在0.0 mL、0.5 mL时样品在电流密度100 mAh·g^{-1}(0.15C)、电压范围0.01−1.2 V下的循环性能曲线。对比结果表明，Triton X-100添加量为0.5 mL的样品具有良好的循环性能，首次放电比容量可达1598 mAh·g^{-1}，首次可逆比容量为656 mAh·g^{-1}，循环50



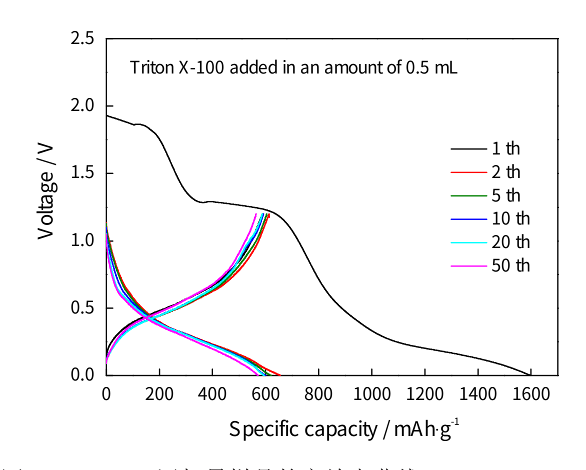
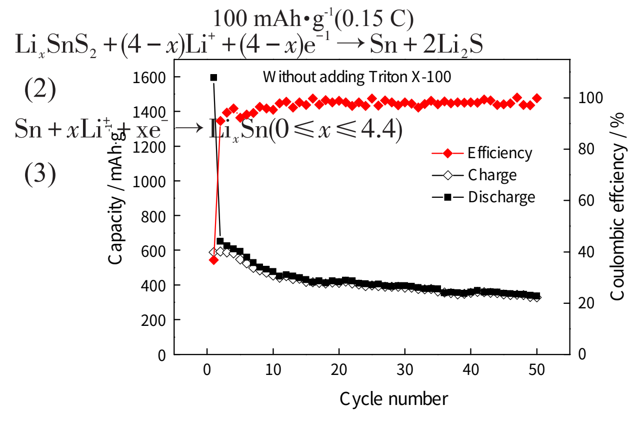


图4 电流密度为100 mAh·g^{-1}(0.15C)时不同Triton X-100添加量样品的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of the as-prepared samples with Triton X-100 at a current density of about 100 mAh·g^{-1}(0.15 C)



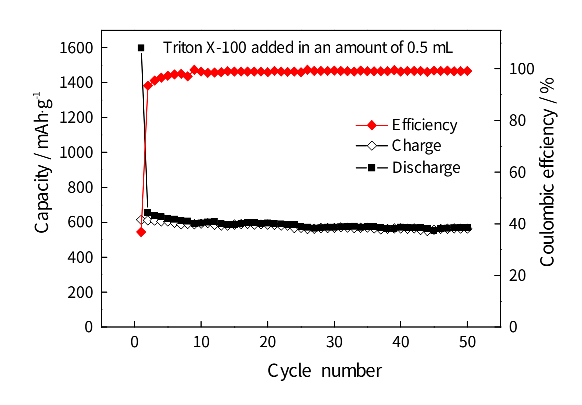


图5 电流密度为100 mAh·g^{-1}(0.15C)时不同Triton X-100添加量样品的循环性能曲线

Fig.5 Cyclic behavior of the as-prepared samples electrodes with Triton X-100 at a current density of about 100 mAh·g^{-1}(0.15 C)

次以后可逆比容量为572 mAh·g^{-1}, 容量保持率可达87.2%。

从以上实验结果可以看出, Triton X-100辅助溶剂热所合成的花型多孔SnS_2具有优异的电化学性能。其电化学性能提高的原因是: 首先, 较薄的花瓣状片层自组装而成的多孔结构使材料的比表面积增大, 为锂离子的脱嵌提供了更多的位点, 有利于锂离子的附着, 使得电极与电解液能够充分接触, 电极得以充分反应, 活性物质充分利用; 同时也缩短了电子和锂离子的扩散路径, 从而提高了锂电池的可逆比容量。其次, 在花型结构中花瓣状片层增多, 片层与片层之间空隙增多, 有足够的空间缓冲充放电过程中样品电极的体积膨胀, 且花瓣状片层结构较致密, 不易脱落。因此, 所造成的晶格破坏较小, 在较大程度上缓解了电极粉化, 在多次循环后仍然保持较高的可逆比容量, 提高了电极的循环稳定性。

3 结　论

1. 采用溶剂热法可合成层状六方CdI_2型的三维花型SnS_2单相纳米结构, 表面活性剂Triton X-100在控制花型SnS_2的相结构和组织形貌中起着决定性的作用。当其添加量为0.5 mL时产物的结晶度较好, 花瓣状片层结构增多, 花型结构饱满, 形貌最佳。

2. Triton X-100的添加量为0.5 mL时制备的花型纳米SnS_2在充放电电压0.01−1.2 V、电流密度为100 mAh·g^{-1}(0.15C)下, 首次放电比容量可达1598 mAh·g^{-1}, 首次可逆比容量为656 mAh·g^{-1}, 循环50次后可逆比容量为572 mAh·g^{-1}, 比容量保持率可达87.2%, 与未添加Triton X-100的样品相比, 其循环稳定性和放电比容量均有提高。

参 考 文 献

1 Y. Wang, G. Z. Cao, Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries, Adv. Mater., **20**(12), 2251(2008)

2 XU Yanhui, The negative-electrode material electrochemistry for the Li-ion battery, Rare Metal Materials and Engineering, **33**(1), 1(2004)
(徐艳辉, 二次锂电池负极材料电化学, 稀有金属材料与工程, **33**(1), 1(2004))

3 F. Caruso, R. A. Caruso, H. Mohwald, Nano engineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, Science, **282**(5391), 1111(1998)

4 Jung-wook Seo, Jung-tak Y. Jang, Seung-won Park, Jinwoo Cheon, Two-dimensional SnS_2 nanoplates with extraordinary high discharge capacity for lithium ion batteries, Adv. Mater., **20**(22), 4269(2008)

5 Y. Yu, L. Gu, C.L. Wang, Abirami Dhanabalan, Peter A van Aken, Joachim Maier, Encapsulation of Sn@carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in 1ithium-based batteries, Angew. Chem. Int., **48**(35), 6485(2009)

6 Y. Q. Zou, Y. Wang, Sn@CNT nanostructures rooted in graphene with high and fast Li-storage capacities, ACS Nano, **5**(10), 8108(2011)

7 Chitta R. Patra, Ayelet Odani, Vilas G. Pol, Doron Aurbach, Aharon Gedanken, Microwave-assisted synthesis of tin sulfide nanoflakes and their electrochemical performance as Li-inserting materials, Solid State Electrochem, **11**(2), 186(2007)

8 H. J. Geng, Y. J. Su, H. Wei, M. H. Xu, L. M. Wei, Z. Yang, Y. F. Zhang, Controllable synthesis and photoelectric property of hexagonal SnS_2 nanoflakes by Triton X-100 assisted hydrothermal method, Materials Letters, **111**, 204(2013)

9 Tae-Joon Kim, Chunjoong Kim, Dongyeon Son, Myungsuk Choi, Byungwoo Park, Novel SnS_2-nanosheet anodes for lithium-ion batteries, Power Sources, **167**(2), 529(2007)

10 X. L. Gou, J. Chen, W. Shen, Synthsis, characterization and application of SnS_x(x=1, 2) nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, **93**, 557(2005)

11 S. Liu, X. M. Yin L. B. Chen, Q. L. Li, T. H. Wang, Synthesis of self-assembled 3D flower-like SnS_2 nanostructures with enhanced lithium ion storage property, Solid State Sci, **12**(5), 712(2010)

12 W. Shi, B. G. Lu, Nanoscale kirkendall effect synthesis of echinus-like SnO_2@SnS_2 nanospheres as high performance anode material for lithium ion batteries, Electrochimica Acta, **133**, 247(2014)

13 C. F. Shen, L.Y. Ma, M. B. Zheng, B. Zhao, Synthesis and electrochemical properties of graphene-SnS_2 nanocomposites for lithium-ion batteries, Solid State Electrochem, **16**(5), 1999(2012)

14 Q. Q. Zhang, R. Li, M. M. Zhang, B. L. Zhang, X. L. Gou, SnS_2/reduced graphene oxide nanocomposites with superior lithium storage performance, Electrochimica Acta, **115**, 425(2014)

15 ZHOU Chao, GAO Yanmin, WANG Dan, HAN Lian, FENG Qing, Influence of surfactant PVP and CTAB synergistic effect on the preparation of Cu_2ZnSnS_4(CZTS) particles, Chinese Journal of Materials Research, **27**(5), 515(2013)
(周　超, 高延敏, 王　丹, 韩　莲, 冯　清, 表面活性剂PVP、CTAB协同效应对制备Cu_2ZnSnS_4微粒的影响, 材料研究学报, **27**(5), 515(2013))

16 ZHANG Jinzhong, WANG Zhonglin, LIU Jun, CHEN Shaowei, LIU Gangyu, *Self-Assembled Nanostructures*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2005) p. 10
(张金中, 王中林, 刘　俊, 陈少伟, 刘刚玉, 自组装纳米结构, (北京, 化学工业出版社, 2005) p.10)

17 J. Morales, C. Perez-Vicente, J. L. Tirado, Chemical and electrochemical lithium intercalation and staging in 2H-SnS_2, Solid State Ionics, **51**(3-4), 133(1992)

18 C. Julien, C. Perez-Vicente, Vibrational studies of lithium-intercalated SnS_2, Solid State Ionics, **89**(3-4), 337(1996)

